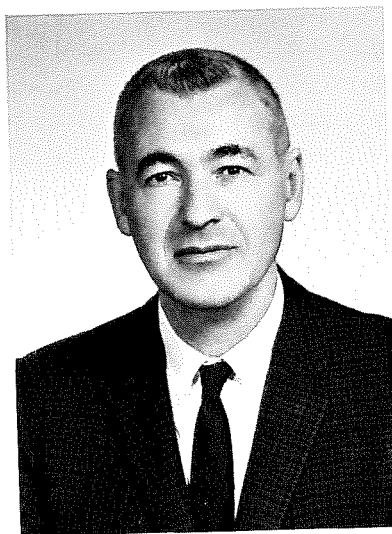


Saul Winstein

8. 10. 1912 – 23. 11. 1969

I. In der organisch-chemischen Forschung rückten die USA nach dem zweiten Weltkrieg in eine führende Rolle ein. Jeder europäische Vertreter der Organischen Chemie, der in den letzten Jahrzehnten mit jungen amerikanischen Wissenschaftlern diskutierte, weiß, wie geradezu monoman sich das Interesse auf Probleme der Reaktionsmechanismen und der physikalischen organischen Chemie konzentrierte. Die von der Arbeit weniger großer Forscherbegabungen ausgehende Faszination war für diesen Trend, der Stärke bedeuten kann, verantwortlich. Saul Winstein gehörte zu diesen Schrittmachern. Als am Abend des 23. 11. 1969 der Herztod den erst Siebenundfünfzigjährigen erlitt, verlor das wissenschaftliche Leben Amerikas eine seiner profiliertesten Persönlichkeiten. Die Bayerische Akademie der Wissenschaften zählte Winstein seit 1964 zu ihren korrespondierenden Mitgliedern.

Die Lehrbuchliteratur pflegt nur die harten nüchternen Fakten zu bewahren, nicht aber die Farbigekeit der historischen Entwicklung aufzuzeichnen. Winsteins große neue Ideen – hier seien das allgemeine Konzept der Solvolysereaktionen, Nachbargruppeneffekte, das Ionenpaar als Zwischenstufe, das nichtklassische Carbonium-ion und die Homoaromatizität genannt – erforderten viele Hände für die experimentelle Bestätigung und Abgrenzung. Die Ausstrahlung, die von Winsteins Persönlichkeit, seinen glänzenden Vorträgen und seinen ausgefeilten Publikationen ausging, hat viele Schüler angezogen. Fast 160 Doktoranden und Postdoctoral Fellows – die letzteren kamen aus allen Ländern, die ernsthaft organisch-chemische Forschung treiben – fanden in Winstein ihren akademischen Lehrer. Ein großer Teil dieser Schü-



Saul Winstein

8. 10. 1912 – 23. 11. 1969

ler bekleidet inzwischen selbst akademische Positionen und sorgt dafür, daß auf den Fundamenten auch über den Tod des Pioniers hinaus weitergebaut wird.

Saul Winstein besaß die seltene Gabe, ein großes, zunächst verwirrend und unübersichtlich erscheinendes Faktenmaterial auf die wirkenden Kräfte zu analysieren. Den Schreiber dieser Zeilen beeindruckte es in zahlreichen Diskussionen immer sehr, mit welcher Gründlichkeit Winstein diese Analyse betrieb, die erst an den Grenzen der Erfahrung halt machte. Winsteins Interesse konzentrierte sich nicht nur auf die von ihm untersuchten Reaktionstypen, sondern galt organischen Reaktionsmechanismen in weitestem Sinne. Vielleicht war er als Diskussionsredner bei Tagungen sogar gefürchtet. Er konnte unerbittlich sein, wenn er innere Widersprüche im Vorgetragenen entdeckte.

Richard Willstätter klassifizierte die Naturforscher in solche, die beim geduldigen Hinhorchen lernen, und andere, die der Natur Befehle geben und sie zur Antwort zwingen. Als Vertreter der zweiten Art führte Willstätter August Kekulé an. Saul Winstein könnte ebenfalls als Musterbeispiel dienen. Er sah in der Naturforschung eine intellektuelle Aufgabe, die mit einer Schachpartie manches gemein hat: Zugzwang, Ausweichmanöver, Überwindung des Gegners, gelegentlich ein Patt.

Teil dieser intellektuellen Aufgabe war das Suchen nach optimalen Modellen bzw. deren gezielter Aufbau. Winstein verblüffte die Fachwelt immer wieder mit der Wahl „maßgeschneiderter“ Modellverbindungen für bestimmte Problemstellungen. Man denke beispielsweise an die Abkömmlinge des „Vogelkäfig-Kohlenwasserstoffs“ beim Studium der Nachbargruppeneffekte oder an geradezu exotisch anmutende homoaromatische Ionen.

Wissenschaftliche Polemik kann fruchtbar sein. Vielleicht ist das vergrößerte Arsenal experimenteller Möglichkeiten dafür verantwortlich, daß die Polemik in unserem Jahrhundert soviel seltener ist als in der zweiten Hälfte des neunzehnten. Im Streit um die „nichtklassischen Carbonium-ionen“ stand Saul Winstein nicht allein, aber er war der Wortführer der Protagonisten; er scheute die offene Feldschlacht nicht, um die von ihm befürworteten delokalisierten Ionen zu verteidigen. Vielleicht kann man es Winsteins Charisma nennen, das viele Dutzend junger Chemiker

der USA veranlaßte, hier ihr Arbeitsgebiet zu suchen und im pro und contra Stellung zu beziehen. Der USA-Besucher gewann gelegentlich den Eindruck, daß das genannte Problem über Gebühr hochgespielt wurde. Winsteins Ausspruch „Meiner Feinde erwehre ich mich selbst, aber wer schützt mich vor meinen Freunden?“ zeigt zur Genüge, wie wenig ihm an Kreation einer „nicht-klassischen“ Mode lag.

II. Saul Winstein wurde 1912 in Montreal geboren und begann 1930, an der University of California in Los Angeles (UCLA) Chemie zu studieren. Er promovierte 1938 mit einer von Howard J. Lucas angeleiteten Arbeit, die ein Tor aufstieß: die Nachbargruppenbeteiligung bei nucleophilen aliphatischen Substitutionen. Das akademische Jahr 1939/40 verbrachte Winstein als Postdoctoral Fellow bei Paul Bartlett an der Harvard University; Bartlett hat die Ausbildung vieler auf dem Gebiet der Reaktionsmechanismen führender Forscher entscheidend beeinflußt.

Im Jahre 1941 kehrte Winstein – zunächst als instructor und assistant professor – nach Los Angeles zurück; 1947 machte ihn das Chemie-Department der UCLA zum full professor. Bis zu seinem Tod trug Winstein zum Glanz eines jungen Departments bei, das zu den besten der Welt zählt.

In fast 300 Publikationen – die meisten im Journal of the American Chemical Society – fand Winsteins wissenschaftliche Ernte ihren Niederschlag. Das Tempo der Forschung zwang ihn in den letzten Jahren mehr und mehr, die Form der kurzen, vorläufigen Mitteilung zu wählen. Vieles ist noch unpubliziert, allenfalls aus Vorträgen cursorisch bekannt.

Von allen Seiten ward Winstein die verdiente Anerkennung zuteil. Er war Mitglied zahlreicher Akademien; unter den Medaillen und wissenschaftlichen Preisen sei hier nur der American Chemical Society Award in Pure Chemistry erwähnt, mit dem der 36jährige bedacht wurde. Wenn Winstein einen Hauptvortrag zugesagt hatte, bedeutet das für einen Kongreß oder ein Symposium, in welchem Lande auch immer, schon eine Art Erfolgsgarantie.

Winsteins Arbeitskapazität war enorm. Ein harmonisches Familienleben war sicherlich eine der Quellen der Kraft. Frau Sylvia sammelt moderne Kunst. Das gab dem gepflegten Heim in

Bel Air – der Blick dehnt sich von hier über das riesige Stadtgebiet von Los Angeles – eine besondere Note. Ferienreisen gab es für Frau Sylvia und die Kinder Bruce und Carolee selten. Meist dienten die Vortragsreisen, die Saul Winstein mit seiner Familie in alle Erdteile führten, als Erholung. Seine Hobbys? Saul Winstein war mit Leib und Seele Chemiker. Die tägliche Benutzung des Schwimmbades – wenn Gäste dabei waren, wurde die Diskussion auch während des Schwimmens weitergeführt – hielt ihn körperlich fit. In einem unter Wissenschaftlern gar nicht so häufigen Hobby hatten Saul Winstein und seine Frau es zu hoher Könnerschaft gebracht: im Tanzen.

III. In den frühen 40er Jahren hatten Hughes und Ingold die Unterscheidung von nucleophilen aliphatischen Substitutionen des S_N1 - und S_N2 -Typs experimentell begründet. Die allgemein acceptierte Auffassung wurde von Winstein in Frage gestellt. Seinem Vorschlag eines kontinuierlichen Bandes von mechanistischen Möglichkeiten zwischen S_N1 und S_N2 – von fehlender bzw. geringer bis zu entscheidender Bedeutung des Angriffs des nucleophilen Agens im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt – schlossen sich später auch die englischen Forscher an. Der Begriff Solvolyse kennzeichnet die aktive Rolle des Lösungsmittels auch im S_N1 -Grenzfall. Die Phänomene der Lösungsmittelpolarität und Solvation waren bislang schwer in zahlenmäßigen Zusammenhang mit Strukturparametern zu bringen. Auf die Solvolyse-Geschwindigkeit des tert.-Butylchlorids gründete Winstein einen empirischen Parameter der Solvenspolarität.

Die zum Carbonium-ion führende Ionisation der C-Halogen- oder C-Tosylat-Bindung kann durch Substituenten am Nachbarkohlenstoff, die ein freies Elektronenpaar besitzen, beschleunigt werden. Es handelt sich dabei um eine innermolekulare Substitution durch die nucleophile Nachbargruppe, die dabei in den Oniumzustand übergeht; in Mechanismus und räumlichem Ablauf – Rückseitenangriff, bezogen auf die ionisierende Bindung – entspricht diese Substitution dem S_N2 -Typ. Die Reaktion des Onium-ions mit dem Solvens vollzieht sich unter erneuter Walden-Umkehr, sodaß im Bruttogeschehen Retention als Ergebnis zweier Inversionsprozesse beobachtet wird.

Winstein hat diese „Nachbargruppen-Effekte“ bei Solvolysen zwar nicht entdeckt, aber als erster systematisch bearbeitet sowie in Stärke und Grenzen festgelegt. Der Geschwindigkeitsvergleich mit Modellen ohne Nachbargruppenhilfe gestattete es, das Ausmaß der „anchimeric assistance“ – dies Winsteins Wortprägung – festzulegen. Stickstoff-, Sauerstoff-, Halogen- oder Schwefelfunktionen am Nachbarkohlenstoff führen zu 3-gliedrigen Onium-Ringen, nachbarständige Carboxylat-, Carbonester- oder Carbonamid-Gruppen zu 5-gliedrigen Ringen. Mit weiterer Entfernung der nucleophilen Gruppe sinkt das Ausmaß der Nachbargruppenhilfe rasch ab. Dieses Ausmaß hängt auch stark vom Solvens ab. Zur Vermeidung schlecht solvatisierter Carboniumionen werden nucleophile Nachbargruppen verstärkt herangezogen. In den letzten Jahren beschrieb Winstein Solvolysen in konz. Schwefelsäure und Fluorsulfonsäure; in diesen Medien wird das Anion glänzend solvatisiert, das organische Kation fast gar nicht.

Besonderes Interesse beanspruchen Solvolysen, bei denen Aryl- oder Alkylreste als Nachbargruppen auftreten. Seit Jahrzehnten bekannte Umlagerungen – Hans Meerwein hatte schon das Carbonium-ion als deren Schauplatz erkannt – erschienen jetzt in neuem Licht. Treten auch hier verbrückte Zwischenstufen, Dellen im Energieprofil entsprechend, auf? Für das von Donald Cram, seinem Fakultätskollegen in Los Angeles, angenommene Phenonium-ion, konnte Winstein dies durch Kombination kinetischer und stereochemischer Methoden in der Tat beweisen. Die aromatische π -Wolke dient hier als Nucleophil; man kann auch vom Benzolkern aus den Prozeß als intramolekulare elektrophile Substitution zur Phenonium-Zwischenstufe betrachten.

Ungleich schwieriger zu beantworten ist die Frage nach der Natur der Zwischenstufen der Alkylwanderungen. Können die Elektronen von σ -Bindungen als Donatoren für neue σ -Bindungen dienen? Tritt die ladungsmäßig delokalisierte Zwischenstufe, die durch mehrere hyperkonjugierte Grenzformeln beschrieben werden kann, wirklich auf? Oder täuscht ein sich rasch äquilibrierendes System klassischer Carbonium-ionen das „nichtklassische Ion“ nur vor? Saul Winstein hat das Ende eines Streitgesprächs mit Herbert C. Brown – immer neue Experimente gaben dieser Polemik Spannung und machten sie fruchtbar – nicht mehr er-

lebt. Die meistvertretene Auffassung geht heute dahin, daß die nicht-klassische Carbonium-Spezies existiert, aber nur in engen strukturellen Grenzen auftritt. Die Grenzziehung bedarf weiterer Arbeit; die wertvollen Studien von Paul v. R. Schleyer seien besonders erwähnt.

Leitfähigkeitsmessungen führten die Physikochemiker zu den Begriffen des Ionenpaars und des Multipel-ions. Winstein sorgte dafür, daß das Ionenpaar auch in die Begriffswelt des Organikers eintrat. Er vermochte an geeigneten Modellsystemen nachzuweisen, daß im Zuge der Solvolyse das „innere Ionenpaar“ und das solvens-separierte Ionenpaar als Zwischenstufen passiert werden; erst dann kommt es zur Dissoziation der solvatisierten Ionen. Der Vergleich polarimetrischer und titrimetrischer Geschwindigkeitskonstanten, Isotopenmarkierungs-Studien sowie die Untersuchung der Salzeffekte haben zu diesen Erkenntnissen geführt, die heute in die Lehrbuchliteratur eingegangen sind.

Die gebotene Kürze erlaubt ein Eingehen auf Seitenlinien von Winsteins Interesse nicht: Elektrophile Substitutionen an quecksilberorganischen Verbindungen, Valenztautomerie-Studien, dynamische Aspekte in π -Metall-Komplexen, Bicyclo(6. 1. 0)nonatrien und Cyclononatetraen. Lediglich eine große Idee sei noch erwähnt, die Winsteins experimentelle Arbeit im letzten Jahrzehnt befruchtete: die Homoaromatizität. Normale aromatische Systeme sind cyclisch-konjugiert, d. h. die gemeinsame π -Wolke erstreckt sich über die σ -gebundenen Ringglieder. Bei Homoaromaten sind einzelne Ringglieder nicht direkt, sondern über eine gesättigte Kette hinweg – meist eine einzige Methylengruppe – σ -gebunden. Schon die Distanzen und Bindungswinkel sorgen dafür, daß die homoaromatische Mesomerieenergie kleiner ist als die aromatische.

Das glänzend durchdachte, geradezu geniale Konzept sah Mono-, Bis- und Poly-Homoaromaten voraus. Brillante Experimentalstudien aus aller Welt – das Winsteinsche Laboratorium immer an der Spitze – haben heute die letzten Zweifel an der Existenz von Homoaromaten ausgeräumt. Nicht alle sind so stabil wie das Homotropylium-ion; vielfach wurden homoaromatische Zwischenstufen aus Geschwindigkeitsphänomenen oder sterischen Reaktionsabläufen erschlossen. Eine bislang ungeklärte

Besonderheit: Homoaromatizität wurde bei organischen Kationen und Anionen, nicht aber bei neutralen Verbindungen, gefunden.

IV. Mit 57 Jahren war einem großen Forscherleben ein allzu frühes Ende gesetzt. Noch in den letzten Jahren – im September 1968 besuchte Winstein zum letzten Mal das Münchener Laboratorium – war er neuer Gedanken und Pläne voll. Dennoch: ein erfülltes Leben! Winsteins wegweisende Ideen wurden Gemeingut der organischen Chemiker. Die experimentelle Ernte ist noch längst nicht fertig eingebracht.

Rolf Huisgen